

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002417

International filing date: 17 February 2005 (17.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-042043  
Filing date: 18 February 2004 (18.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 May 2005 (20.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2004年 2月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2004-042043

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2004-042043

出 願 人

Applicant(s):

株式会社荏原製作所

2005年 4月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	040328
【提出日】	平成16年 2月18日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	C25B
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内
【氏名】	白沢 至
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内
【氏名】	井坂 信一
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内
【氏名】	内野 章
【特許出願人】	
【識別番号】	000000239
【氏名又は名称】	株式会社荏原製作所
【代理人】	
【識別番号】	100089705
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 2 0 6 区 ユアサハラ法律特許事務所
【弁理士】	
【氏名又は名称】	社本 一夫
【電話番号】	03-3270-6641
【選任した代理人】	
【識別番号】	100075236
【弁理士】	
【氏名又は名称】	栗田 忠彦
【選任した代理人】	
【識別番号】	100092015
【弁理士】	
【氏名又は名称】	桜井 周矩
【選任した代理人】	
【識別番号】	100092886
【弁理士】	
【氏名又は名称】	村上 清
【選任した代理人】	
【識別番号】	100102727
【弁理士】	
【氏名又は名称】	細川 伸哉
【選任した代理人】	
【識別番号】	100112634
【弁理士】	
【氏名又は名称】	松山 美奈子
【選任した代理人】	
【識別番号】	100114904
【弁理士】	
【氏名又は名称】	小磯 貴子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 051806

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0201070

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

固体酸化物電解質を用いて、還元性ガスを陽極側に水蒸気を陰極側に供給して陽極側と陰極側に電圧を与え、陽極側で酸素イオンを該還元性ガスと反応させて酸素イオンの濃度勾配を生じさせる水素製造方法において、陽極側に供給する還元性ガスとして、下水及び／又は排水及び／又は廃棄物のメタン発酵により発生する消化ガスを使用することを特徴とする水素製造方法。

【請求項 2】

該水素製造方法によって発生する排熱の少なくとも一部をメタン発酵の加温に利用し、それにより発生する消化ガスを陽極側に供給する還元性ガスとして使用する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

該水素製造方法によって発生する水素を燃料電池に供給し、燃料電池で発生する排熱の一部をメタン発酵の加温に利用し、それにより発生する消化ガスを陽極側に供給する還元性ガスとして使用する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれかに記載の水素製造方法によって発生する水素を水素貯蔵装置に貯蔵し、貯蔵された水素を燃料電池の燃料として使用することを特徴とする燃料電池による発電方法。

【請求項 5】

請求項 1～3 のいずれかに記載の水素製造方法によって発生する水素を、水素化反応・脱水素反応を利用する水素貯蔵媒体を用いる水素貯蔵装置に貯蔵し、貯蔵された水素を燃料電池の燃料として使用する燃料電池による発電方法であって、水素貯蔵媒体への水素の貯蔵時の水素化反応或いは貯蔵媒体からの水素の放出時の脱水素反応に必要な熱源として、該水素製造方法によって発生する排熱の少なくとも一部を利用することを特徴とする方法。

【請求項 6】

水素貯蔵媒体として、水素吸蔵合金又は有機ハイドライドを用いる請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

固体酸化物電解質の隔膜によって陽極側と陰極側に仕切られている電解槽、水蒸気を電解槽の陰極側に供給する管路を具備し、更に、下水及び／又は排水及び／又は廃棄物をメタン発酵処理するメタン発酵槽と、該メタン発酵槽から発生する消化ガスを電解槽の陽極側に供給する管路とを具備することを特徴とする水素製造システム。

【請求項 8】

電解槽より発生する高温の水素含有ガス及び／又は排ガスから熱を回収する手段、及び回収された熱の少なくとも一部をメタン発酵槽の加温用熱源として供給する手段を更に具備する請求項 7 に記載の水素製造システム。

【請求項 9】

燃料電池と、該水素製造システムによって発生する水素を該燃料電池に供給する管路と、燃料電池で発生する排熱の少なくとも一部をメタン発酵槽の加温用熱源として供給する手段を更に具備する請求項 7 に記載の水素製造システム。

【請求項 10】

請求項 7～9 のいずれかに記載の水素製造システムと、該水素製造システムによって発生する水素を貯蔵する手段と、燃料電池と、該水素貯蔵手段に貯蔵された水素を燃料電池に供給する手段とを具備することを特徴とする発電システム。

【請求項 11】

水素貯蔵手段として、水素化反応・脱水素反応を利用する水素貯蔵媒体を用いる水素貯蔵装置を用い、水素貯蔵媒体への水素の貯蔵時の水素化反応或いは貯蔵媒体からの水素の放出時の脱水素反応に必要な熱源として、該水素製造システムから発生する排熱の少なく

とも一部を供給する手段を更に具備する請求項 10 に記載の発電システム。

【書類名】明細書

【発明の名称】水素製造方法及び製造された水素を使用する発電方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、還元性ガスを利用して効率的に高純度の水素を製造する方法と、発生した水素を有効利用する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、下水処理場や食品工場では、発生汚泥を嫌気性消化法（メタン発酵法）で処理することにより、メタンが60%、CO<sub>2</sub>が40%程度の消化ガスを生成させて、汚泥の減容化を図るとともに、生成する消化ガスを、ボイラーの燃料として利用したり、或いはガスインジンに供給して処理場内の電力の一部を賄う発電設備の燃料として利用していた。

【0003】

今日、都市下水や産業排水、或いは農畜産廃棄物や林業系廃棄物（林業バイオマス）等の各種廃棄物に含まれる有機物は極めて重要なエネルギー資源とされており、嫌気性消化法によって回収されるメタンは原油換算で900万kリットル／年と試算されている。わが国の原油輸入量は約2億kリットルであるから、メタンによるエネルギー回収量は原油輸入量の約4.5%にあたり、極めて大きなエネルギー源であることが分かる。しかし、この消化ガスは、従来は、ほとんどが嫌気消化槽の加温用の燃料として使用されているのみで、あとは消化ガス発電用や汚泥焼却炉の補助燃料用などとして使用される程度であり、有効利用されているとは言いがたかった。

【0004】

一方、水や水蒸気の電解によって水素を製造する方法が注目されているが、電解によって水素を製造する方法で発生する熱のうち、比較的高温の発生熱は有効利用されていたが、低温の排熱は廃棄されていた。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

以上のような状況に鑑み、本発明は、下水や排水或いは各種廃棄物のメタン発酵処理によって生成する消化ガスの有効利用と、電解による水素の製造方法で発生する排熱の有効利用を、総合的に達成する手段を提供することを目的とする。更に本発明の他の目的は、電解による水素の製造方法によって製造された水素を有効に利用するシステムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

電解による水素製造方法として、水蒸気を800℃程度的高温で電解することによって、熱エネルギーを水の分解に利用することで電解電圧を下げて電解電力の低減を図る高温水蒸気電解法が提案されている。しかしながら、この方法でもなお水の分解エネルギーの60%以上を電力で補う必要がある。この高温水蒸気電解法の改善策として、米国特許6,051,125では、電解槽の陽極に天然ガスを供給して陽極側への酸素移動に要する電解電圧を低下せしめる方法が提案されているが、この方法は高価な天然ガスを消費する欠点があるのみならず天然ガスと酸素の反応で析出する炭素による電極の汚染を防止する対策が必要になるなどで、実用上問題がある。

【0007】

かかる課題を解決するための手段として、本発明者らのグループは、先に、（1）廃木材・生ごみなどのバイオマスの熱分解ガスが水素と一酸化炭素を主成分とする還元性ガスであること、（2）高温水蒸気電解槽の陽極側に（1）の還元性ガスを供給して陽極側で酸素イオンと反応させることにより電解電圧を大幅に下げ得ること、（3）水素と一酸化炭素を主成分とする（1）の還元性ガスの酸化反応では炭素の析出がなく電極を汚染する恐れがないこと、などの諸事実に着目して、上記還元性ガスを高温水蒸気電解槽の陽極側

に供給して、電解電圧を下げた水素の製造装置を提案し、特許出願した（特願２００２－２４９７５４号）。当該特許出願で提案した発明は、固体酸化物電解質を隔膜として使用し、該隔膜を電解槽内に配置して電解槽を陽極側と陰極側とに仕切った高温水蒸気電解槽を用いて水蒸気の電気分解によって水素を製造するにあたって、電解槽の陰極側に高温の水蒸気を供給すると共に電解槽の陽極側に還元性ガスを供給することにより、電解槽の陽極側において酸素イオンと還元性ガスとが反応することにより、酸素イオンの濃度勾配が生じて、これにより陽極側への酸素移動に要する電圧を低下せしめるというものである。かかる装置においては、７００～８００℃の高温で水蒸気を分解すると共に、陽極側での酸素の濃度勾配を生じさせることで、極めて効率よい高純度水素の製造を可能にしている。なお、ここでいう「還元性ガス」とは、水蒸気電解槽において固体酸化物電解質膜を通して電解槽の陽極側に通過してくる酸素と反応して、陽極側での酸素濃度を低下させることのできるガスを意味する。

#### 【０００８】

本発明者らは、上記に説明した高温水蒸気電解装置の電解槽の陽極側へ供給する還元性ガスとして、下水や排水或いは各種廃棄物のメタン発酵処理で発生する消化ガスを利用することができると共に、該電解装置で発生する排熱をメタン発酵処理に必要な熱源として利用することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【０００９】

すなわち、本発明の一態様は、固体酸化物電解質を用いて、還元性ガスを陽極側に水蒸気を陰極側に供給して陽極側と陰極側に電圧を与え、陽極側で酸素イオンを該還元性ガスと反応させて酸素イオンの濃度勾配を生じさせる水素製造方法において、陽極側に供給する還元性ガスとして、下水及び／又は排水及び／又は廃棄物のメタン発酵により発生する消化ガスを使用することを特徴とする水素製造方法に関する。

#### 【００１０】

まず、本発明において使用される固体酸化物電解質膜を用いた高温水蒸気電解による水素の製造装置の基本原理を図１を参照して説明する。

#### 【００１１】

高温水蒸気電解槽１１３は、固体酸化物電解質の隔膜１１４によって陽極側１１５と陰極側１１６に仕切られている。高温水蒸気１１９を電解槽の陰極側１１６に、還元性ガス１１０を電解槽の陽極側１１５に供給して、電力１１７をＡＣ－ＤＣ変換器１１８で直流に変換して電解槽に通電すると、陰極側１１６に供給された高温水蒸気１１９は電解作用で水素と酸素に分解される。生成した水素１２０が、高純度水素として回収される。一方、生成した酸素１２１は、固体酸化物電解質の隔膜１１４を選択的に通過して、過電圧の駆動力によって陽極側１１５に移動する。陽極側１１５では、酸素１２１が還元性ガス１１０と反応して消費され、酸素イオンの濃度勾配が形成されるので、酸素が陽極側に移動するのに必要な電圧が下がり、電力消費量は大幅に低減される。

#### 【００１２】

本発明は、かかる高温水蒸気電解槽の陽極側に供給する還元性ガスとして、下水や排水或いは各種廃棄物の嫌気性消化（メタン発酵）処理によって発生する消化ガスを利用することを特徴とする。図２に本発明にかかる水素製造方法の一具体例のフローを示す。

#### 【００１３】

図２に示すシステムにおいて、都市下水や排水（生活排水、産業排水など）を嫌気性消化槽（メタン発酵槽）によって嫌気性処理して、還元性ガス（消化ガス）を生成する。なお、嫌気性消化にはある程度の熱が必要であり、この熱は加温用熱源より供給される。生成した消化ガスを、上記に説明した高温水蒸気電気分解槽の陽極側に供給すると共に、高温水蒸気を電気分解槽の陰極側に供給し、電力を供給して高温水蒸気の電気分解を行う。陽極側からは高温の排ガスが、陰極側からは高温の水素含有ガス（水素と水蒸気を含む）が生成する。

#### 【００１４】

なお、図２及び以下の図面では、メタン発酵消化ガスの供給源として、都市下水や排水



などの嫌気性消化処理槽を代表例として説明しているが、例えば、下水処理場に設置される下水のメタン発酵槽や、農園・牧場等からの農畜産廃棄物を発酵処理するメタン発酵槽や、林業関連産業から排出される林業廃棄物（林業バイオマス）を発酵処理するメタン発酵槽、その他の各種廃棄物をメタン発酵処理して廃棄物の処理を行うと共にメタンを生成するメタン発酵槽などを、本発明方法におけるメタン発酵消化ガスの供給源として用いることもできる。

#### 【0015】

なお、嫌気性消化には、中温発酵と高温発酵とがあるが、それぞれ、37℃程度及び55℃程度の温度が必要である。一方、水蒸気電気分解槽からは700～800℃程度の高温の排ガス及び水素含有ガスが生成する。したがって、図3に示すように、この熱（電解の排熱）を、熱媒体（例えば空気等）と熱交換器による熱回収システムによって回収して、嫌気性消化槽の加温用熱源として利用することができる。なお、上記のように嫌気性消化のための加温用の熱源としては、せいぜい50～70℃程度の排熱があれば十分である。したがって、水蒸気電気分解槽からの高温の排ガス及び水素含有ガスの熱（高温部）を、数段階の熱回収によって回収して利用した後の低温排熱を、嫌気性消化槽の加温用熱源として利用することが好ましい。

#### 【0016】

上記の方法によって製造された水素は、例えば、燃料電池の燃料として用いることができる。ここで、燃料電池は大別して4種類に分類することができるが、最も作動温度が低い固体高分子型燃料電池でも、60～70℃程度の排熱を取り出すことができる。したがって、図4に示すように、高温水蒸気電気分解槽で発生する水素を燃料電池の燃料として用いて電力を発生させると共に、燃料電池で発生する排熱の少なくとも一部を、嫌気性消化槽の加温用熱源として利用することができる。

#### 【0017】

なお、電解によって水素を製造する方法で発生した水素を、燃料電池用の燃料として用いて発電に使用することは少なかった。この理由の一つは、電解法によって電力を使用して発生した水素を燃料電池などの水素を燃料とする発電装置において使用して発電するよりも、当然ながら必要な電力をそのまま使用した方が効率の高い電力利用が出来るからである。しかしながら、一旦製造した水素を効率よく貯蔵することができれば、電力の豊富な時や電力単価の安価なときには水素を製造・貯蔵しておき、電力が多量に必要な時に貯蔵した水素を燃料電池用の燃料として用いて燃料電池発電によって必要な電力を得ることができる。現在、NAS電池等の2次電池による電力貯蔵も一部に行われているが、将来到来すると考えられている水素エネルギー社会に向けては、利用価値の高い水素貯蔵方法を提供することが望まれる。

#### 【0018】

水素貯蔵技術の中で、有機ハイドライドや水素吸蔵合金などを利用して水素を化学的に貯蔵する方法が注目されている。しかしながら、この方法による水素の貯蔵および貯蔵された水素の放出にはそれぞれ熱を必要としていたが、この熱源としては別の設備で製造した高温蒸気を使用しているのが現状であり、水素製造－水素貯蔵－水素利用の一貫した有効な熱利用体系が構築されていなかった。

#### 【0019】

本発明の他の態様は、図5に示すように、上記に説明した水素製造方法によって製造された水素を、一旦水素貯蔵装置に貯蔵し、必要時に貯蔵装置から水素を取り出して燃料電池の燃料として使用する発電方法を提供する。このように製造された水素を一旦貯蔵し、電力が多量に必要な際に貯蔵された水素を取り出して、燃料電池の燃料として用いて発電を行うことにより、例えば、夜間などのように電力単価の安い時に水素を製造して貯蔵し、必要な際にこれを使用して発電を行うことにより、エネルギーの有効利用を図ることができる。また、図5に示すように、燃料電池で発生する排熱の少なくとも一部は、嫌気性消化槽の加温用の熱源として利用することができる。

#### 【0020】

水素を貯蔵する方法としては、圧縮による方法、液化による方法など、当該技術において公知の種々の方法を採用することができる。また、水素吸蔵合金や有機ハイドライドを使用して、水素を化学的に貯蔵する方法が提案されている。かかる水素貯蔵方法では、水素を貯蔵する際の水素化反応及び貯蔵した水素を利用する際の脱水素反応に熱が必要である。本発明の他の態様によれば、図6に示すように、この水素化・脱水素に必要な熱として、上記に説明した高温水蒸気電気分解槽の排熱（高温排ガス及び高温水素含有ガスの熱）を、熱媒体（例えば空気など）と熱交換器を用いた熱回収システムによって回収して、これを利用することができる。本発明において利用することのできる水素貯蔵方法として、例えば、シクロヘキサンやデカリン等を用いた有機ハイドライド法が挙げられるが、これは水素化・脱水素反応に、100～200℃程度の熱が必要である。本発明にかかる高温水蒸気電解槽からは、700～800℃の排ガス及び水素含有ガスが発生するので、この熱を数段階の熱回収によって回収・利用した後の、低温排熱を、水素貯蔵方法に必要な熱源として利用することができる。

#### 【0021】

本発明の各種態様は、以下の通りである。

1. 固体酸化物電解質を用いて、還元性ガスを陽極側に水蒸気を陰極側に供給して陽極側と陰極側に電圧を与え、陽極側で酸素イオンを該還元性ガスと反応させて酸素イオンの濃度勾配を生じさせる水素製造方法において、陽極側に供給する還元性ガスとして、下水及び／又は排水及び／又は廃棄物のメタン発酵により発生する消化ガスを使用することを特徴とする水素製造方法。

#### 【0022】

2. 該水素製造方法によって発生する排熱の少なくとも一部をメタン発酵の加温に利用し、それにより発生する消化ガスを陽極側に供給する還元性ガスとして使用する上記第1項に記載の方法。

#### 【0023】

3. 該水素製造方法によって発生する水素を燃料電池に供給し、燃料電池で発生する排熱の一部をメタン発酵の加温に利用し、それにより発生する消化ガスを陽極側に供給する還元性ガスとして使用する上記第1項に記載の方法。

#### 【0024】

4. 上記第1項～第3項のいずれかに記載の水素製造方法によって発生する水素を水素貯蔵装置に貯蔵し、貯蔵された水素を燃料電池の燃料として使用することを特徴とする燃料電池による発電方法。

#### 【0025】

5. 上記第1項～第3項のいずれかに記載の水素製造方法によって発生する水素を、水素化反応・脱水素反応を利用する水素貯蔵媒体を用いる水素貯蔵装置に貯蔵し、貯蔵された水素を燃料電池の燃料として使用する燃料電池による発電方法であって、水素貯蔵媒体への水素の貯蔵時の水素化反応或いは貯蔵媒体からの水素の放出時の脱水素反応に必要な熱源として、該水素製造方法によって発生する排熱の少なくとも一部を利用することを特徴とする方法。

#### 【0026】

6. 水素貯蔵媒体として、水素吸蔵合金又は有機ハイドライドを用いる上記第5項に記載の方法。

#### 【0027】

7. 固体酸化物電解質の隔膜によって陽極側と陰極側に仕切られている電解槽、水蒸気を電解槽の陰極側に供給する管路を具備し、更に、下水及び／又は排水及び／又は廃棄物をメタン発酵処理するメタン発酵槽と、該メタン発酵槽から発生する消化ガスを電解槽の陽極側に供給する管路とを具備することを特徴とする水素製造システム。

#### 【0028】

8. 電解槽より発生する高温の水素含有ガス及び／又は排ガスから熱を回収する手段、及び回収された熱の少なくとも一部をメタン発酵槽の加温用熱源として供給する手段を更

に具備する上記第 7 項に記載の水素製造システム。

【0029】

9. 燃料電池と、該水素製造システムによって発生する水素を該燃料電池に供給する管路と、燃料電池で発生する排熱の少なくとも一部をメタン発酵槽の加温用熱源として供給する手段を更に具備する上記第 7 項に記載の水素製造システム。

【0030】

10. 上記第 7 項～第 9 項のいずれかに水素製造システムと、該水素製造システムによって発生する水素を貯蔵する手段と、燃料電池と、該水素貯蔵手段に貯蔵された水素を燃料電池に供給する手段とを具備することを特徴とする発電システム。

【0031】

11. 水素貯蔵手段として、水素化反応・脱水素反応を利用する水素貯蔵媒体を用いる水素貯蔵装置を用い、水素貯蔵媒体への水素の貯蔵時の水素化反応或いは貯蔵媒体からの水素の放出時の脱水素反応に必要な熱源として、該水素製造システムから発生する排熱の少なくとも一部を供給する手段を更に具備する上記第 10 項に記載の発電システム。

【産業上の利用可能性】

【0032】

本発明によれば、排水等の嫌気性消化処理によって生成する消化ガスと、高温水蒸気電気分解法によって水素を製造する際に発生する熱と、更に、製造された水素を利用して燃料電池発電を行う際に発生する排熱とを、極めて有効に利用することができ、エネルギーの有効利用が図れる。また、本発明の他の態様によれば、製造された水素を必要に応じて有効に利用することができ、エネルギーの有効利用に大きく貢献することができる。

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図 1】 本発明方法において使用される高温水蒸気電気分解装置の概念図である。

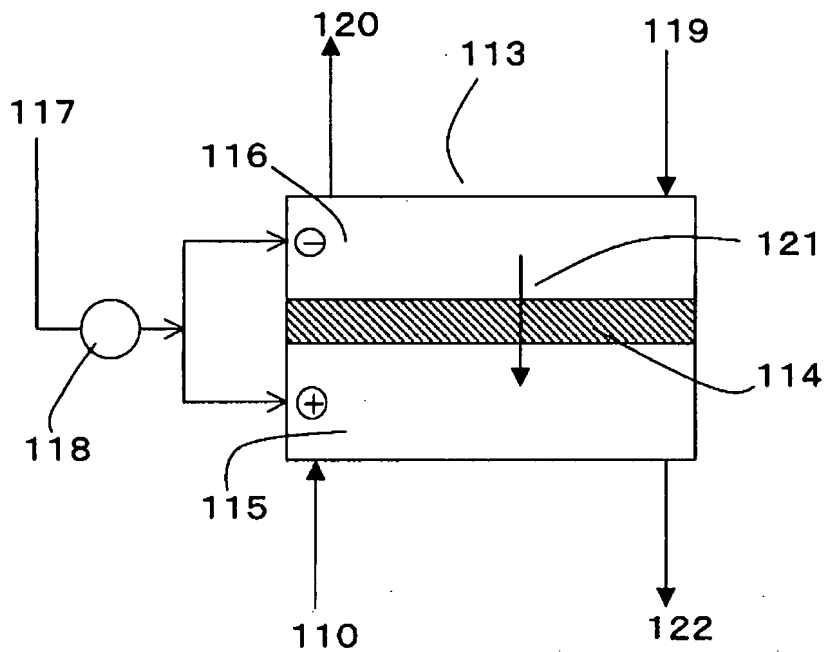
【図 2】 本発明の一態様にかかる水素製造方法のフロー図である。

【図 3】 本発明の他の態様にかかる水素製造方法のフロー図である。

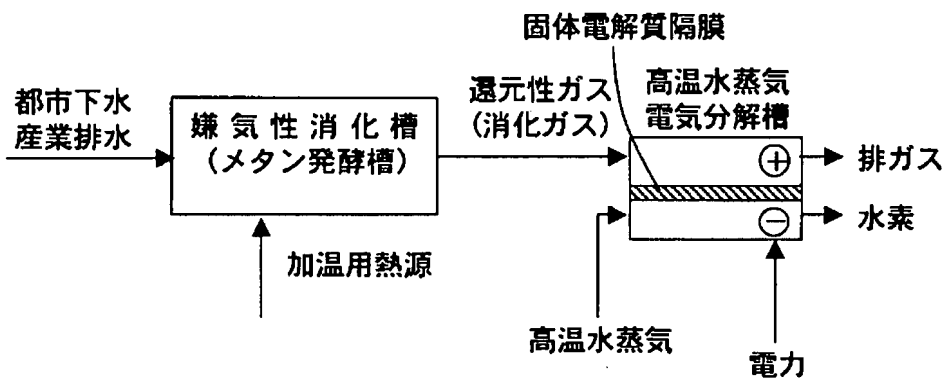
【図 4】 本発明の他の態様にかかる水素製造方法のフロー図である。

【図 5】 本発明の他の態様にかかる発電方法のフロー図である。

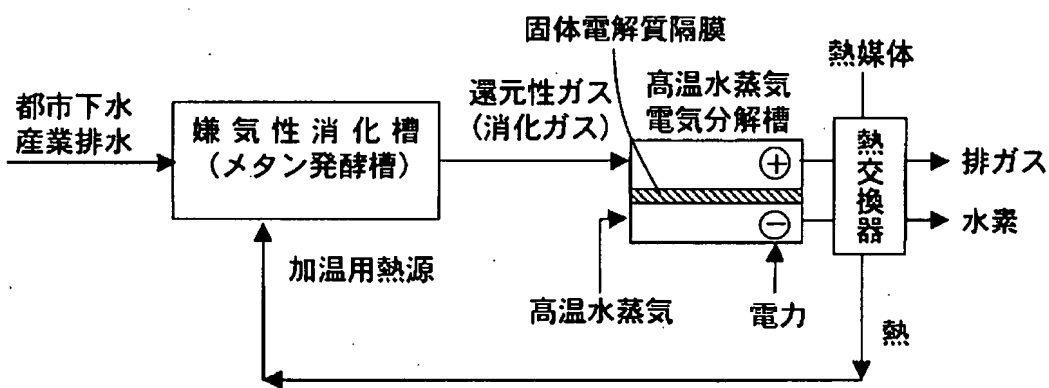
【図 6】 本発明の他の態様にかかる発電方法のフロー図である。



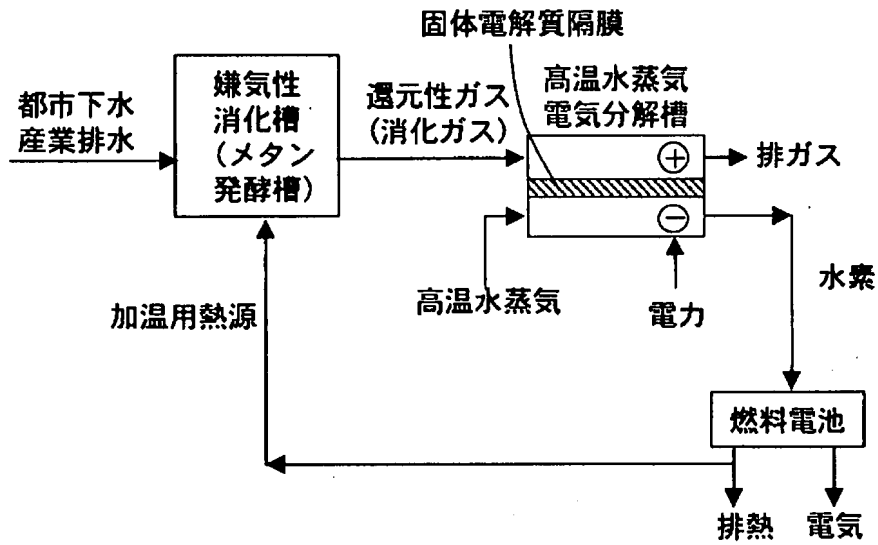
【図 2】



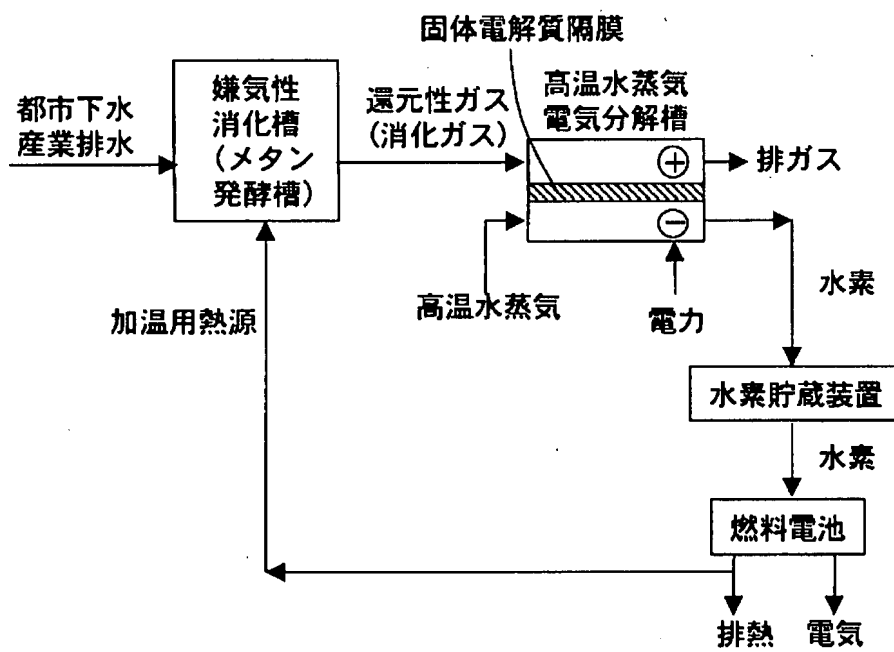
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【図 6】

